

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/022233 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/13**

[DE/CH]; Route du Roule 6, CH-1723 Marly (CH).  
**BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH]; Kapellacker 19,  
CH-3182 Überstorf (CH).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/07814**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT**; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Juli 2002 (13.07.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**  
(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**  
(30) Angaben zur Priorität:  
101 44 881.3 12. September 2001 (12.09.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

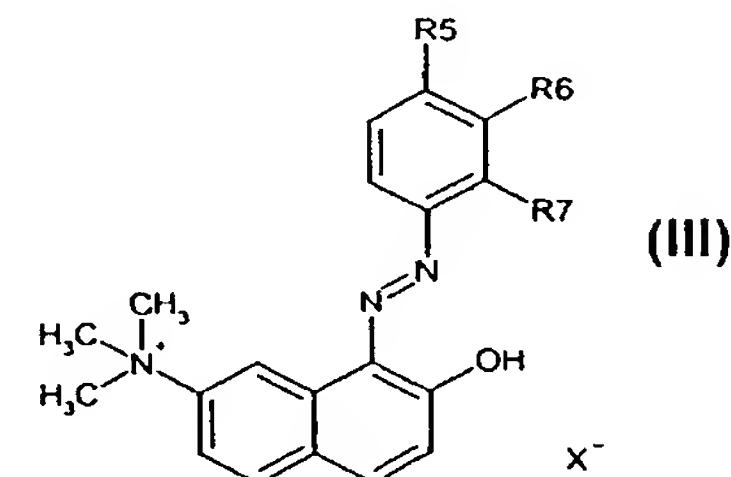
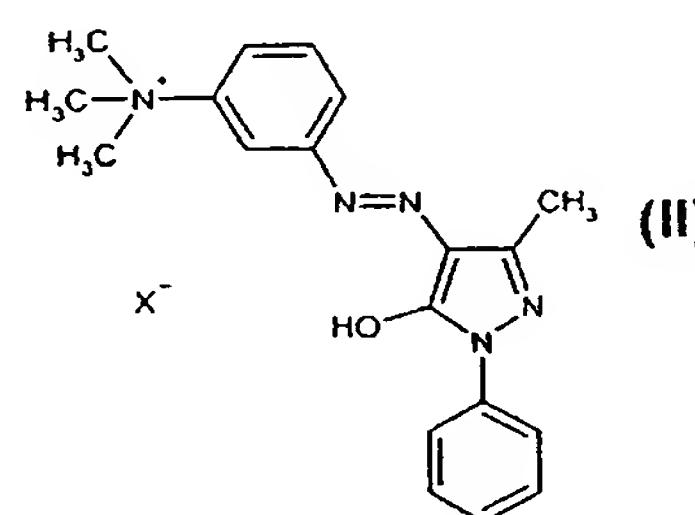
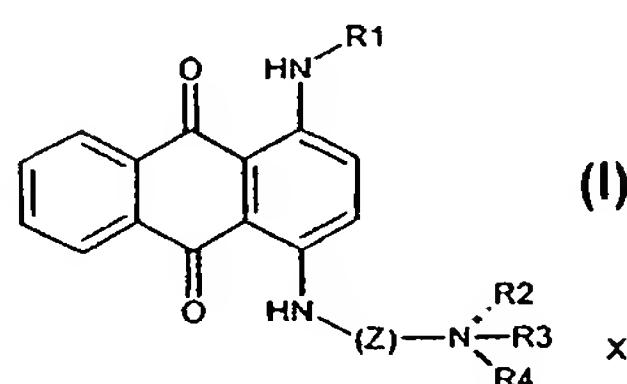
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÖTTEL, Otto**

(54) Title: AGENT FOR DYEING KERATIN FIBERS, CONTAINING A BLUE CATIONIC ANTHRAQUINONE DYE

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUR FÄRBUNG VON KERATINFASERN ENTHALTEND EINEN BLAUEN KATIONISCHEN ANTHRACHINOFARBSTOFF



**WO 03/022233 A1**  
(57) Abstract: The invention relates to an agent for dyeing keratin fibers, said agent containing a combination of: a) at least one blue dye of general formula (I), wherein R1 represents a hydrogen atom, a (C1-C4)-alkyl group, a phenyl group or a (C2-C4)-hydroxyalkyl group (especially a hydroxyethyl group); R2, R3 and R4 can be identical or different and represent a (C1-C4)-alkyl group; Z represents a (C2-C6)-alkylene-biradical and X<sup>-</sup> represents an anion from the group consisting of chloride, bromide, iodide, alkyl sulfate, aryl sulfate, sulfate or acetate and b) at least one dye of formula (II) and/or formula (III), wherein R5 represents a hydrogen atom or a amino group, R6 represents a hydrogen atom or a nitro group, R7 represents a hydrogen atom, a nitro group or a methoxy group and X<sup>-</sup> represents an anion from the group consisting of chloride, bromide, alkyl sulfate, aryl sulfate, sulfate or acetate.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern, welches eine Kombination aus a) mindestens einem blauen Farbstoff der allgemeinen Formel (I), warin R1 ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe (insbesondere eine Hydroxyethylgruppe) darstellt, R2, R3 und R4 gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen, Z ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und X<sup>-</sup> für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Jodid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht; und b) mindestens einem Farbstoff der Formel (II) und/oder Formel (III), warin R5 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe darstellt, R6 ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe darstellt, R7 ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder eine Methoxygruppe darstellt, und X<sup>-</sup> für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht, enthält..



DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

## B e s c h r e i b u n g

MITTEL ZUR FÄRBUNG VON KERATINFASERN ENTHALTEND EINEN BLAUEN KATIONISCHEN ANTHRACHINONFARBSTOFF

Die vorliegende Erfindung betrifft nicht-oxidative Färbemittel für Keratinfasern, wie zum Beispiel Haare, Seide oder Wolle, auf der Basis einer Kombination von bestimmten nicht-oxidativen Farbstoffen (sogenannten „Direktziehern“).

Die Färbung von Haaren ist in der heutigen Zeit den unterschiedlichsten Trends unterworfen. Während früher Haare vor allem gefärbt wurden, um Grauanteile zu überdecken, besteht heute immer mehr das Verlangen nach der Integration der Haarfarbe in die aktuelle Mode sowie als Ausdruck der Persönlichkeit.

Zur Färbung von Haaren stehen nach wie vor zwei Methoden zur Verfügung. Zum einen ist dies die oxidative Haarfärbung, die zu einem sehr dauerhaften Färbeergebnis führt. Zum anderen besteht die Möglichkeit, die Haare mit nicht-oxidativen, direktziehenden Farbstoffen enthaltenden Färbemitteln (häufig als Tönungsmittel bezeichnet) zu färben. Bei beiden Färbemethoden ist die Erzielung einer hohen Farbdichte auf den Haaren bei gleichzeitig nur geringer Hautanfärbung besonders erwünscht.

Obwohl die in Tönungen verwendeten direktziehenden Farbstoffe in der Regel sowohl bezüglich ihrer färberischen Leistung als auch der Haltbarkeit der Färbung optimiert sind, werden mit jedem Waschvorgang die Tönungsergebnisse graduell schwächer, so dass je nach verwendetem Produkt und Haartyp solche Färbungen normalerweise maximal 10 Haarwäschen überdauern. Ein weiteres Problem in Bezug auf

die Haltbarkeit der Färbungen besteht darin, dass sich die Farbstoffe bisweilen unterschiedlich schnell auswaschen, wodurch infolge des stärkeren Auswaschens eines oder mehrerer Farbstoffe der Farbton unkontrolliert verändert wird.

Für die Verwendung in Tönungsmitteln haben sich kationische Farbstoffe mit Aryl- oder Heteroarylazogruppen sowie Anthrachinon- oder Naphthochinonsysteme als besonders geeignet erwiesen, wobei die kationische Gruppe sowohl delokalisiert als auch lokalisiert sein kann. In diesem Zusammenhang seien zum Beispiel die weit verbreiteten sogenannten "Arianor-Farbstoffe" (Warenzeichen von Warner-Jenkinson) genannt, die nicht nur gute färberische Eigenschaften aufweisen, sondern auch eine sehr geringe Hautanfärbung ergeben. Modellrezepturen mit „Arianor-Farbstoffen“ findet man beispielsweise in der Monografie von K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (1989), S. 811-815. Die „Arianor-Farbstoffe“ bestehen größtenteils aus kationischen Azofarbstoffen, lediglich der blaue Farbstoff („Arianor Steel-Blue“) ist ein Naphthochinonderivat. Der blaue Farbstoff ("Arianor Steel Blue") stellt im Gegensatz zu den übrigen „Arianor-Farbstoffen“ herstellungsbedingt keine einheitliche Verbindung mit konstanter Zusammensetzung dar. Vielmehr variiert die Zusammensetzung dieses Farbstoffes je nach Hersteller und Verfahrensbedingungen, so dass jede Liefercharge dieses Farbstoffs auf farbliche Konsistenz überprüft werden muss, um einen konstanten Farbton der mit diesem Farbstoff hergestellten Färbemittel sicherzustellen.

Es wurden bereits eine Vielzahl von Versuchen unternommen, die bekannten Färbesysteme auf der Basis direktziehender Farbstoffe zu optimieren. Unter anderem wurde in der EP-OS 1 006 153 und

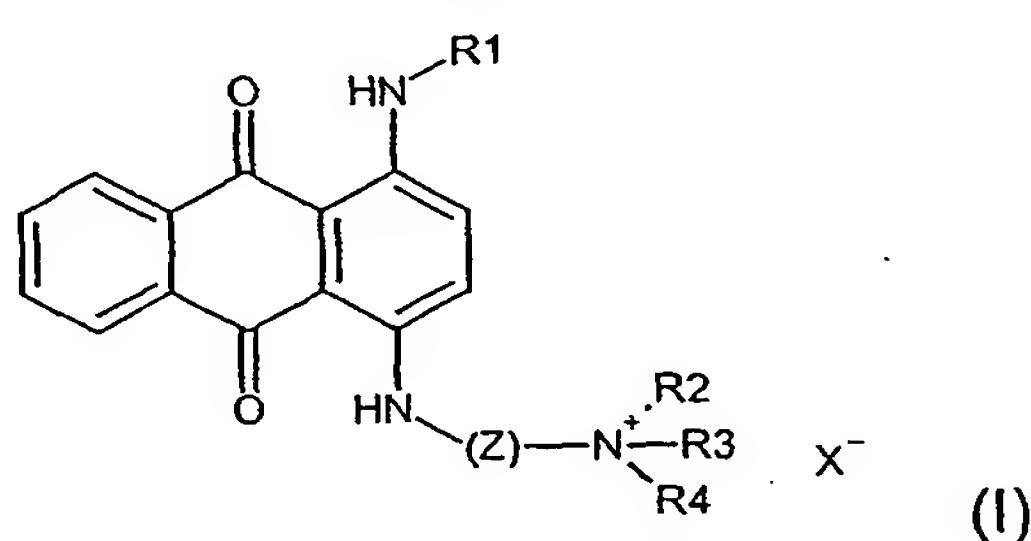
EP-OS 1 006 154 sowie der EP-OS 0 758 547 die Verwendung bestimmter kationischer Aminoanthrachinone in nicht-oxidativen Färbemitteln vorgeschlagen.

Es bestand jedoch weiterhin ein grosser Bedarf nach nicht-oxidativen Färbemitteln auf der Basis von kationischen Farbstoffen vom „Arianor-Typ“, welche die vorgenannten Probleme -insbesondere im Hinblick auf den blauen Farbstoff- nicht aufweisen, und hervorragende und vor allem sehr dauerhafte Färbungen von Keratinfasern über alle gängigen Tönungs-nuancen ermöglichen.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass diese Aufgabe durch die Verwendung einer Kombination von bestimmten direkt-ziehenden Farbstoffen gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern -insbesondere Haaren-, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine Kombination aus

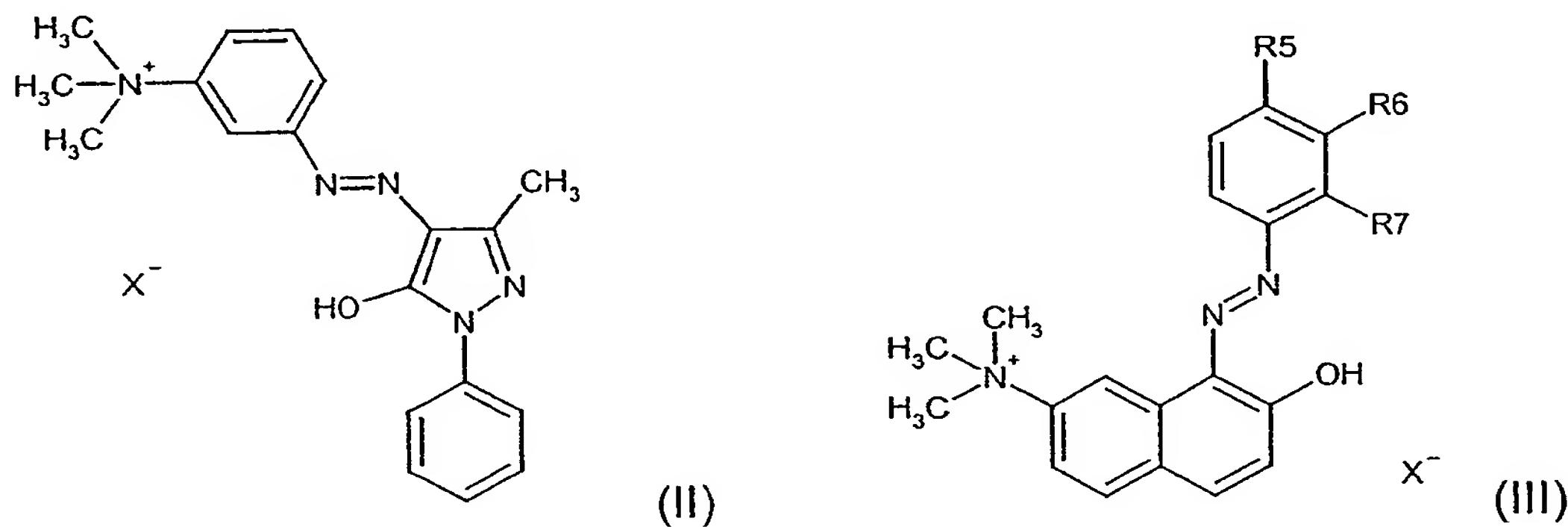
a) mindestens einem blauen Farbstoff der allgemeinen Formel (I),



worin **R1** ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe (insbesondere eine Hydroxyethylgruppe) darstellt,

**R2**, **R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen.

Z ein (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylen-Diradikal darstellt und  
X<sup>-</sup> für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Jodid, Alkylsulfat,  
Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht; und  
b) mindestens einem Farbstoff der Formel (II) und/oder Formel (III),



worin

R5 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe darstellt,

R<sub>6</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe darstellt,

R7 ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder eine Methoxygruppe darstellt, und

$X^-$  für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht, enthält.

Vorzugsweise werden Farbstoffe der Formel (I) eingesetzt, in denen R<sub>1</sub> gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, die Reste R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> eine Methylgruppe darstellen und R<sub>4</sub> gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, Z einem C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Alkylen-Diradikal entspricht und X<sup>-</sup> ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid oder Alkylsulfat darstellt.

Besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel (I) sind das N,N,N-Trimethyl-3-{{[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-1-propanaminium-methylsulfat (Handelsname: "Astrazonblau FGLN"), das

N,N-Dimethyl-3-{{4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-N-propyl-1-propanaminium-chlorid und das N,N-Dimethyl-3-{{4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-N-propyl-1-propanaminium-bromid.

Die Herstellung der Farbstoffe der Formel (I) kann in Analogie zu dem in der EP-OS 0 758 547 beschriebenen Herstellungsverfahren erfolgen. So kann zum Beispiel die Herstellung des N,N-Dimethyl-3-{{4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-N-propyl-1-propanaminium-chlorids oder –bromids nach dem Beispiel 3 der EP-OS 0 758 547 erfolgen, wobei jedoch anstelle des Propyljodids das Propylchlorid oder Propylbromid verwendet wird.

Als besonders geeigneter Farbstoff der Formel (II) ist das 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminiumchlorid bzw. 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid (C.I. 12719; Basic Yellow 57) zu nennen, während die folgenden Verbindungen der Formel (III) besonders geeignet sind: 8-[(4-Aminophenyl)azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid (C.I. 12250; Basic Brown 16), 8-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid (C.I. 12251; Basic Brown 17), 8-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid (C.I. 12251:1; Basic Red 118) und 7-Hydroxy-N,N,N-trimethyl-8-{{2-(methyloxy)phenyl}azo}-2-naphthalinaminium-chlorid (C.I. 12245; Basic Red 76).

Der Gesamtgehalt an den Farbstoffen der Formel (I) bis (III) beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel zur Färbung von Keratinfasern

vorzugsweise etwa 0,001 bis 8 Gewichtsprozent, wobei eine Einsatzmenge von 0,005 bis 4 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist.

Zur Erweiterung der Farbpalette kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich weitere natürliche oder synthetische nicht-oxidative Farbstoffe enthalten. Als natürliche Farbstoffe können Pflanzenfarbstoffe wie zum Beispiel Henna oder Indigo genannt werden, während als synthetische nicht-oxidative Farbstoffe beispielsweise andere kationische Farbstoffe welche nicht unter die Formeln (I) bis (III) fallen, Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe oder Chinonfarbstoffe genannt werden können. Als weitere natürliche oder synthetische nicht-oxidative Farbstoffe können insbesondere die nachfolgend genannten direktziehenden Farbstoffe eingesetzt werden:

9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxyazin-7-iium-chlorid (C.I. 51175; Basic Blue 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (C.I. 42595; Basic Blue 7), 3,7-Di(dimethylamino)phenoxyazin-5-iium-chlorid (C.I. 52015; Basic Blue 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl]-[4-(phenyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (C.I. 44045; Basic Blue 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)-phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (C.I. 11154; Basic Blue 41), 2,8-Dimethyl-7-(dimethylamino)-3-imino-3H-phenoxyazin-monohydrochlorid (Basic Blue 151), 7-(Dimethylamino)-3-imino-2-methoxy-3H-phenoxyazin-monohydrochlorid (Basic Blue 124), Bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-[4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (C.I. 42535; Basic Violet 1), 4-[(4-Amino-3-methylphenyl)(4-imino-3-methyl-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)methyl]-2-methylbenzenamin-hydrochlorid (C.I. 42520, Basic Violet 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]-carbenium-chlorid (C.I. 42555; Basic Violet 3), 2-[3,6-(Diethylamino)-dibenzopyranium-9-yl]-benzoësäure-chlorid (C.I.45170; Basic Violet 10), Di(4-aminophenyl)-(4-amino-3-

methylphenyl)carbenium-chlorid (C.I. 42510; Basic Violet 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (C.I. 21010; Basic Brown 4), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (C.I. 50240; Basic Red 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (C.I. 11055; Basic Red 22), 3(oder5)-[[4-[Benzyl-methylamino]phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (C.I. Basic Red 46), 2-{[4-(Dimethylamino)phenyl]azo}-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-iun-chlorid (Basic Red 51), 5-{[4-(Dimethylamino)phenyl]azo}-1,2-dimethyl-1H-pyrazol-2-iun-chlorid, 1,3-Dimethyl-2-{[4-(methylamino)-phenyl]azo}-1H-imidazol-3-iun-chlorid (Basic Red 109), 2-{(4-Amino-phenyl)azo}-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-iun-chlorid, 4-{[4-(Dimethyl-amino)phenyl]azo}-1-methylpyridinium-chlorid, N,N-Dimethyl-4-[(E)-(1-oxido-4-pyridinyl)diazenyl]anilin oder 4-((4-(Dimethylamino)phenyl)azo)-pyridin-N-oxid, 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-iun-chlorid (C.I. 48055; Basic Yellow 11), 1-Methyl-4-{{methyl-(phenyl)hydrazone}methyl}pyridinium-chlorid (Basic Yellow 87), 1-Methyl-4-{{(E)-[methyl(4-methoxy-phenyl)hydrazone]methyl}methyl}pyridinium-chlorid, 1-Methyl-4-{{methyl[4-methoxy-phenyl]hydrazone}methyl}pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow 91) oder Bis[4-(diethylamino)phenyl]-phenyl-carbenium-hydrogensulfat (1:1) (C.I. 42040; Basic Green 1).

Obwohl die in dem erfindungsgemäß enthaltenen Farbstoffe definitionsgemäß kationischen Charakter besitzen, können diese je nach verwendeter Farbträgermasse in speziellen Fällen auch in Kombination mit anionischen („sauren“) Farbstoffen verwendet werden.

Der Gesamtgehalt an natürlichen und/oder synthetischen nicht-oxidativen Farbstoffen in dem erfindungsgemäß Färbemittel beträgt etwa 0,01 bis 15 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,1 bis 12 Gewichtsprozent.

Zur Erhöhung der Farbintensität können die in kosmetischen Systemen üblichen Carrier zugesetzt werden. Geeignete Verbindungen werden zum Beispiel in der DE-OS 196 18 595 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders geeignete Carrier sind zum Beispiel Benzylalkohol, Vanillin und Isovanillin.

Das erfindungsgemäße Mittel zur Färbung von Keratinfasern kann beispielsweise in Form einer Lösung, insbesondere als wässrig-alkoholische Lösung, einer Creme, eines Geles oder einer Emulsion vorliegen. Als Lösungsmittel können neben Wasser beispielsweise niedere aliphatische einwertige oder mehrwertige Alkohole, deren Ester und Ether, oder aber Gemische dieser Lösungsmittel untereinander oder mit Wasser genannt werden. Der maximale Siedepunkt der vorgenannten geeigneten Lösungsmittel beträgt etwa 400°C, wobei ein Siedepunkt von 20°C bis 250°C bevorzugt ist.

Ebenfalls ist es möglich, das erfindungsgemäße Mittel mit Hilfe eines Zerstäubers beziehungsweise anderer geeigneter Pumpvorrichtungen oder Sprühvorrichtungen oder im Gemisch mit üblichen unter Druck verflüssigten Treibmitteln als Aerosolspray oder als Aerosolschaum aus einem Druckbehälter zu entnehmen.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Färbemittels beträgt 2 bis 11, wobei ein pH-Wert von etwa 5 bis 9 besonders bevorzugt ist. Die Einstellung eines alkalischen pH-Wertes erfolgt vorzugsweise mit Ammoniak, es ist jedoch auch möglich, anstelle von Ammoniak organische Amine, wie zum Beispiel Monoethanolamin oder Triethanolamin zu verwenden. Für die Einstellung eines sauren pH-Wertes kann hingegen eine organische oder

anorganische Säure, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ascorbinsäure, Glycolsäure oder Milchsäure, verwendet werden.

Selbstverständlich kann das vorstehend beschriebene Färbemittel gegebenenfalls weitere für Färbemittel für Keratinfasern übliche Zusätze, wie zum Beispiel Pflegestoffe, Netzmittel, Verdicker, Weichmacher, Konservierungsstoffe und Parfümöl sowie auch weitere, nachstehend aufgeführte Zusätze enthalten.

Weiterhin können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, amphoteren, nichtionogenen oder zwitterionischen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylbetaine,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamine, oxethylierte Fettsäureester, Fettalkohol-polyglycolethersulfate, Alkylpolyglucoside, Verdickungsmittel wie höhere Fettalkohole, Stärke, Alginate, Bentonite, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren, wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummiarten, Guargummi, Xanthangummi, Johannisbrotkernmehl, Pektin, Dextran, Agar-Agar, Amylose, Amylopektin, Dextrine, Tone oder vollsynthetische Hydrokolloide wie Polyvinylalkohol, außerdem Pflegestoffe wie Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure, wasserlösliche Polymere, Proteinderivate, Provitamine, Vitamine, Pflanzenextrakte, Zucker und Betain, Hilfsstoffe wie Feuchthaltemittel, Elektrolyte, Antioxidantien, Fettamide, Sequestrierungsmittel, filmbildende Agentien und Konservierungsmittel, enthalten sein.

Das vorstehend beschriebene Färbemittel kann weiterhin natürliche oder synthetische Polymere beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs enthalten sein, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Keratinfaser erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet. Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, erwähnt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (deacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, eingesetzt werden können.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Menge von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent. Die vorgenannten Polymere können in dem erfindungsgemäßen Mittel in der für solche Mittel üblichen Menge, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Mittel zur Färbung von Keratinfasern eignet sich insbesondere zu Färbung von Haaren. Das erfindungsgemäße Färbemittel wird hierzu in üblicher Weise in einer für die Färbung der Haare ausreichenden Menge, im allgemeinen etwa 50 bis 150 Gramm, auf das Haar aufgetragen. Nach einer für die Haarfärbung ausreichenden Einwirkungszeit, die üblicherweise etwa 10 bis 45 Minuten bei 20 bis 50

°C, vorzugsweise etwa 15 bis 30 Minuten bei etwa 40°C, beträgt, wird das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und/oder mit der wäßrigen Lösung einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült und getrocknet.

Die Anwendung des Färbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Einlegen des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

Mit dem erfindungsgemäßen Färbemittel lassen sich Nuancen sowohl im Naturtonbereich als auch im modischen Bereich (zum Beispiel hochmodische, leuchtende Nuancen) erzielen. Darüber hinaus ist es möglich, neben den erwähnten Tönen eine Reihe von brillanten Farbreflexen über den gesamten sichtbaren Farbbereich zu erzielen. Bedingt durch die sehr hohe Farbstärke der Farbstoffe und das gute Aufziehverhalten kann in hervorragender Weise der ursprüngliche Farbton der Faser überdeckt werden. Damit kann auch dem eingangs erwähnten Wunsch nach der Integration der Haarfarbe in die Mode sowie als Ausdruck der Persönlichkeit voll entsprochen werden. Die vorzüglichen Eigenschaften des neuen Färbemittels zeigen sich insbesondere auf durch Licht und Wetter geschädigtem oder auf dauer gewellten Haaren. Hierbei zeichnen sich die erhaltenen Färbungen insbesondere auch durch ihre sehr gute Haltbarkeit und Auswaschbeständigkeit aus.

Die nachstehenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn auf die angeführten Beispiele zu beschränken.

**B e i s p i e l e****Beispiele 1-9:** nicht-oxidative Haarfärbemittel

Es wird eine Farbmasse der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

10,00 g	Ethanol
1,00 g	Hydroxyethylcellulose
x g	Farbstoffe gemäß Tabelle 1
ad 100,00 g	Wasser, demineralisiert

Der pH-Wert der Masse wird durch Zugabe von Ethanolamin auf 8 eingestellt.

Das Färbemittel wird auf gbleichtes Haar aufgetragen und nach einer Einwirkzeit von 20 Minuten bei 40°C mit Wasser ausgespült.

Anschließend wird das Haar getrocknet.

**Tabelle 1:**

Bsp.	Farbstoff derformel (I) *	Basic Yellow 57	Basic Red 76	Basic Brown 17	Basic Brown 16	erhaltener Farbton
1	0,10 g	0,05 g	-	-		türkis
2	0,03 g	0,12 g	-	-		grün
3	0,09 g	-	0,05g	-		blauviolett
4	0,01 g	-	0,10 g	-		rotviolett
5	0,09 g	-	-	0,04 g		mittelbraun
6	0,04 g	-	-	0,10 g		beigebraun
7	0,09 g	-	-	-	0,04 g	aubergine
8	0,03 g	-	-	-	0,11 g	palisander
9	0,03 g	0,06 g	0,04 g	0,02 g	0,04 g	rehbraun

\* Farbstoff der Formel (I) = N,N,N-Trimethyl-3-{{[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-1-propanaminium-methylsulfat

**Beispiel 10:** Färbemittel

1,00 g	Guar Gum
0,25 g	Stärke
0,15 g	Kaliumsorbat
0,02 g	Basic Violet 2
0,04 g	N,N-Dimethyl-3-{{[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-N-propyl-1-propanaminium-chlorid (Farbstoff der Formel (I))}
0,20 g	Basic Yellow 57
ad 100,00 g	Wasser, demineralisiert

Das Färbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und nach einer Einwirkungszeit von 20 Minuten bei 40 °C mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Haar ist weinrot gefärbt.

Nach 5maliger Wäsche mit einem handelsüblichen Shampoo (5x 1 min Waschen mit anschließendem Trocknen) ist visuell kaum ein Farbverlust festzustellen. Dieses Ergebnis wird auch durch die Lab-Messungen bestätigt (siehe Tabelle 2).

**Tabelle 2:**

	L*	a*	b*	$\Delta E_{1/2}$	Farbverlust
unbehandeltes Haar	82,88	0,25	11,19		
gefärbtes Haar	32,95	30,01	18,02	58,53	
nach 5maliger Wäsche	38,95	31,35	17,54	54,20	7%

**Beispiel 11: Färbebeispiel**

4,00 g	Decylglucosid (Plantaren 2000 UP der Firma Cognis/DE)
0,20 g	EDTA
5,00 g	Ethanol
0,80 g	Basic Brown 17
0,10 g	Basic Red 51
0,20 g	N,N-Dimethyl-3-{{[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-N-propyl-1-propanaminium-bromid (Farbstoff der Formel (I))}
ad 100,00 g	Wasser, demineralisiert

Das Färbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen und nach einer Einwirkungszeit von 20 Minuten bei 40 °C mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Haar ist weinrot gefärbt.

<b>Beispiel 12:</b>	<u>Vergleichsversuche</u>
4,00 g	Decylglucosid (Plantaren 2000 UP der Firma Cognis/DE)
0,20 g	EDTA
5,00 g	Ethanol
0,05 g	Basic Yellow 57
0,10 g	kationischer Blaufarbstoff
ad 100,00 g	Wasser, demineralisiert

Als kationischer Blaufarbstoff wird (a) der nicht-erfindungsgemäße Farbstoff „Arianor Steel Blue“ (Hauptbestandteil: Basic Blue 99) und (b) ein erfindungsgemäßer Farbstoff der Formel (I) ( $N,N$ -Dimethyl-3-{{[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-N-propyl-1-propanaminium-bromid) verwendet.

Die beiden Färbemittel (12a und 12b) werden auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 20 Minuten bei 40°C wird mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Haar ist jeweils türkis-blau gefärbt. Anschließend werden die Haare jeweils 5mal mit einem handelsüblichen Shampoo 1 Minute shampooniert und sodann getrocknet. Nach der 5maligen Wäsche ist bei dem mit dem nicht-erfindungsgemäßen Färbemittel (12a) gefärbten Haar visuell ein erheblicher Farbverlust festzustellen, während bei dem mit dem erfindungsgemäßen Färbemittel (12b) gefärbten Haar visuell kaum ein Farbverlust feststellbar ist. Dieses Ergebnis wird auch durch die Lab-Messungen bestätigt (siehe Tabelle 3). Weiterhin zeigt das Beispiel 12a eine sichtbare Farbverschiebung nach Gelb, was auf ein verstärktes Ausdiffundieren des blauen Farbstoffes hinweist.

**Tabelle 3:**

<b>Mittel 11a</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	$\Delta E_{1/2}$	<b>Farbverlust</b>
unbehandeltes Haar	82,59	0,25	11,20		
gefärbtes Haar	38,07	-4,71	-3,48	47,14	
nach 5maliger Wäsche	55,34	-7,02	0,19	30,28	36%
<b>Mittel 11b</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	$\Delta E_{1/2}$	<b>Farbverlust</b>
unbehandeltes Haar	83,19	0,10	12,11		
gefärbtes Haar	39,71	-9,09	-10,60	49,91	
nach 5maliger Wäsche	46,41	-12,38	-10,01	44,70	10%

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen L\*a\*b\*-Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt.

Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Der Wert  $\Delta E$  gibt die Farbdifferenz an, die zwischen dem unbehandelten und dem gefärbten Haar beziehungsweise dem gefärbten und dem gewaschenen Haar besteht. Er wird folgendermaßen bestimmt:

$$\Delta E = \sqrt{(L_i - L_0)^2 + (a_i - a_0)^2 + (b_i - b_0)^2}$$

wobei  $L_0$ ,  $a_0$  und  $b_0$  die Farbmesswerte vor der Färbung beziehungsweise dem Waschversuch bedeuten und  $L_i$ ,  $a_i$  und  $b_i$  die Werte nach der Färbung beziehungsweise nach dem Shampooieren bedeuten.

Der Auswaschgrad in Prozent wurde nach der folgenden Formel ermittelt:

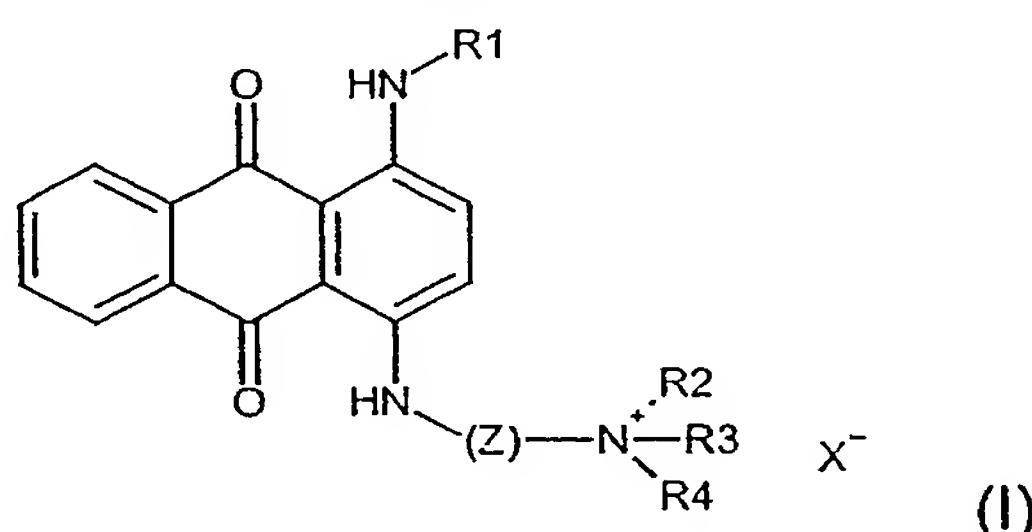
$$\text{Entfärbegegrad [\%]} = [1 - (\Delta E_2 / \Delta E_1)] \times 100$$

Hierbei steht  $\Delta E_1$  für den Färbeschritt und  $\Delta E_2$  für den Shampooierschritt.

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Kombination aus
- a) mindestens einem blauen Farbstoff der allgemeinen Formel (I),



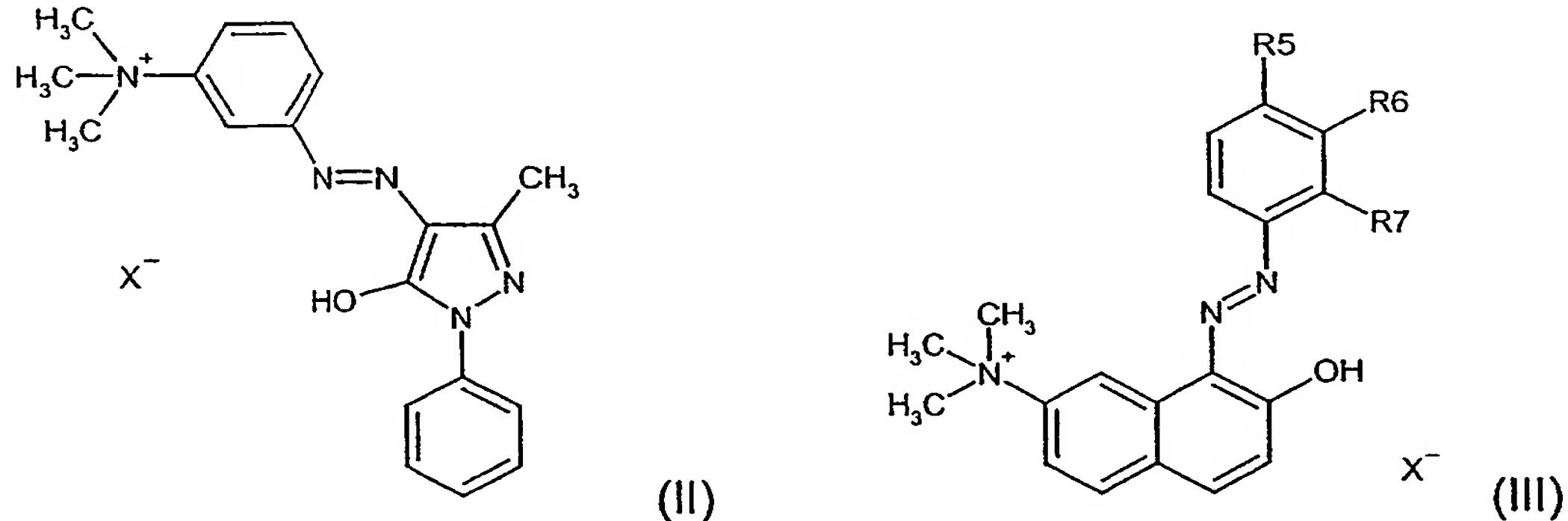
worin **R1** ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe (insbesondere eine Hydroxyethylgruppe) darstellt,

**R2**, **R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen,

**Z** ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und

**X**<sup>-</sup> für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Jodid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht; und

- b) mindestens einem Farbstoff der Formel (II) und/oder Formel (III),



worin

R5 ein Wasserstoffatom oder eine Aminogruppe darstellt,  
R6 ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe darstellt,  
R7 ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder eine Methoxygruppe  
darstellt, und  
X<sup>-</sup> für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat,  
Sulfat oder Acetat steht, enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) R1 gleich einer (C1-C4)-Alkylgruppe ist, die Reste R2 und R3 eine Methylgruppe darstellen und R4 gleich einer (C1-C4)-Alkylgruppe ist, Z einem C2- oder C3-Alkylen-Diradikal entspricht und X<sup>-</sup> ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid oder Alkylsulfat darstellt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (I) ausgewählt ist aus N,N,N-Trimethyl-3-{{[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-1-propanaminium-methylsulfat, N,N-Dimethyl-3-{{[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-N-propyl-1-propanaminium-chlorid und N,N-Dimethyl-3-{{[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-N-propyl-1-propanaminium-bromid.
4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (II) das 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzen-aminiumchlorid beziehungsweise 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid ist.
5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (III) ausgewählt ist aus 8-[(4-Aminophenyl)azo]-7-

hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid, 8-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid, 8-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-hydroxy-N,N,N-trimethyl-2-naphthalinaminium-chlorid und 7-Hydroxy-N,N,N-trimethyl-8-{[2-(methyloxy)phenyl]-azo}-2-naphthalinaminium-chlorid.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffe der Formel (I) bis (III) in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 8 Gewichtsprozentenhalten sind.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich weitere natürliche oder synthetische nicht-oxidative Farbstoffe enthält.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der zusätzliche synthetische nicht-oxidative Farbstoff ausgewählt ist aus 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxyazin-7-iun-chlorid, Di[4-(diethylamino)-phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid, 3,7-Di(dimethylamino)-henothiazin-5-iun-chlorid, Di[4-(dimethylamino)phenyl]-[4-(phenyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid, 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)-phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat, 2,8-Dimethyl-7-(dimethylamino)-3-imino-3H-phenoxyazin-monohydrochlorid, 7-(Dimethylamino)-3-imino-2-methoxy-3H-phenoxyazin-monohydrochlorid, Bis[4-(dimethylamino)-phenyl][4-(methylamino)phenyl]-carbenium-chlorid, 4-[(4-Amino-3-methylphenyl)(4-imino-3-methyl-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)methyl]-2-methylbenzenamin-hydrochlorid, Tris[4-(dimethylamino)-phenyl]-carbenium-chlorid, 2-[3,6-(Diethylamino)-dibenzopyranium-9-yl]-benzoësäure-chlorid, Di(4-aminophenyl)-(4-amino-3-methylphenyl)-

carbenium-chlorid, 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol, 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid, 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid, 3(oder5)-[[4-[Benzyl-methylamino]phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid, 2-{{4-(Dimethylamino)phenyl}azo}-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-iun-chlorid, 5-{{4-(Dimethylamino)phenyl}azo}-1,2-dimethyl-1H-pyrazol-2-iun-chlorid, 1,3-Dimethyl-2-{{4-(methylamino)-phenyl}azo}-1H-imidazol-3-iun-chlorid, 2-[(4-Amino-phenyl)azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-iun-chlorid, 4-{{4-(Dimethyl-amino)phenyl}azo}-1-methylpyridinium-chlorid, N,N-Dimethyl-4-[(E)-(1-oxido-4-pyridinyl)diazeny]anilin oder 4-((4-(Dimethylamino)phenyl)azo)-pyridin-N-oxid, 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)-amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-iun-chlorid, 1-Methyl-4-{{methyl-(phenyl)hydrazono]methyl}pyridinium-chlorid, 1-Methyl-4-{{(E)-[methyl(4-methoxy-phenyl)hydrazono]methyl}pyridinium-chlorid, 1-Methyl-4-{{methyl[4-methoxy-phenyl]hydrazono]methyl}pyridinium-methylsulfat oder Bis[4-(diethylamino)phenyl]-phenyl-carbenium-hydrogensulfat (1:1).

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Carrier enthält

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein natürliches oder synthetisches Polymer oder modifiziertes Polymer natürlichen Ursprungs enthält und in Form eines Tönungsfestigers oder Farbfestigers vorliegt.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07814

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 29 080 C (GOLDWELL GMBH) 19 November 1998 (1998-11-19) example 1 ---	1-6,9-11
Y	EP 0 852 136 A (CIBA GEIGY AG) 8 July 1998 (1998-07-08) page 2, line 27 -page 3, line 10 page 3, line 22 - line 24; claims 1-14 ---	1-11
Y	DE 44 10 162 A (GOLDWELL GMBH) 28 September 1995 (1995-09-28) the whole document ---	1-11
A	EP 0 705 597 A (OREAL) 10 April 1996 (1996-04-10) page 2, line 32 - line 53; claims 1,11,12 ---	1-11 -/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

• Special categories of cited documents:

- A• document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E• earlier document but published on or after the international filing date
- L• document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O• document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P• document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T• later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X• document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y• document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- &• document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2002

Date of mailing of the international search report

11/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pregetter, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

PCT/EP 02/07814

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 006 154 A (OREAL) 7 June 2000 (2000-06-07) cited in the application claim 1 -----	1-11
A	EP 0 758 547 A (BRISTOL MYERS CO) 19 February 1997 (1997-02-19) cited in the application claims 1,9; examples -----	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07814

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19729080	C	19-11-1998	DE	19729080 C1		19-11-1998
EP 0852136	A	08-07-1998	EP JP	0852136 A1 10158130 A		08-07-1998 16-06-1998
DE 4410162	A	28-09-1995	DE	4410162 A1		28-09-1995
EP 0705597	A	10-04-1996	FR AT BR CA DE DE EP ES HU JP JP PL RU US	2724560 A1 158499 T 9503194 A 2158532 A1 69500761 D1 69500761 T2 0705597 A1 2109790 T3 73066 A2 2702101 B2 8099843 A 310577 A1 2095012 C1 5711765 A		22-03-1996 15-10-1997 01-10-1996 22-03-1996 30-10-1997 15-01-1998 10-04-1996 16-01-1998 28-06-1996 21-01-1998 16-04-1996 01-04-1996 10-11-1997 27-01-1998
EP 1006154	A	07-06-2000	FR AT DE DE EP JP US	2786484 A1 216413 T 69901280 D1 69901280 T2 1006154 A1 2000229947 A 6437149 B1		02-06-2000 15-05-2002 23-05-2002 14-08-2002 07-06-2000 22-08-2000 20-08-2002
EP 0758547	A	19-02-1997	US CA DE DE EP JP JP US	5520707 A 2175542 A1 69614465 D1 69614465 T2 0758547 A1 3072503 B2 9118832 A 5891200 A		28-05-1996 08-02-1997 20-09-2001 04-04-2002 19-02-1997 31-07-2000 06-05-1997 06-04-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07814

## A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 29 080 C (GOLDWELL GMBH) 19. November 1998 (1998-11-19) Beispiel 1 ---	1-6, 9-11
Y	EP 0 852 136 A (CIBA GEIGY AG) 8. Juli 1998 (1998-07-08) Seite 2, Zeile 27 -Seite 3, Zeile 10 Seite 3, Zeile 22 - Zeile 24; Ansprüche 1-14 ---	1-11
Y	DE 44 10 162 A (GOLDWELL GMBH) 28. September 1995 (1995-09-28) das ganze Dokument ---	1-11
A	EP 0 705 597 A (OREAL) 10. April 1996 (1996-04-10) Seite 2, Zeile 32 - Zeile 53; Ansprüche 1,11,12 ---	1-11
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- \*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. Dezember 2002

11/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pregetter, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/07814

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 006 154 A (OREAL) 7. Juni 2000 (2000-06-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1-11
A	EP 0 758 547 A (BRISTOL MYERS CO) 19. Februar 1997 (1997-02-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,9; Beispiele -----	1-11

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07814

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19729080	C	19-11-1998	DE	19729080 C1		19-11-1998
EP 0852136	A	08-07-1998	EP	0852136 A1		08-07-1998
			JP	10158130 A		16-06-1998
DE 4410162	A	28-09-1995	DE	4410162 A1		28-09-1995
EP 0705597	A	10-04-1996	FR	2724560 A1		22-03-1996
			AT	158499 T		15-10-1997
			BR	9503194 A		01-10-1996
			CA	2158532 A1		22-03-1996
			DE	69500761 D1		30-10-1997
			DE	69500761 T2		15-01-1998
			EP	0705597 A1		10-04-1996
			ES	2109790 T3		16-01-1998
			HU	73066 A2		28-06-1996
			JP	2702101 B2		21-01-1998
			JP	8099843 A		16-04-1996
			PL	310577 A1		01-04-1996
			RU	2095012 C1		10-11-1997
			US	5711765 A		27-01-1998
EP 1006154	A	07-06-2000	FR	2786484 A1		02-06-2000
			AT	216413 T		15-05-2002
			DE	69901280 D1		23-05-2002
			DE	69901280 T2		14-08-2002
			EP	1006154 A1		07-06-2000
			JP	2000229947 A		22-08-2000
			US	6437149 B1		20-08-2002
EP 0758547	A	19-02-1997	US	5520707 A		28-05-1996
			CA	2175542 A1		08-02-1997
			DE	69614465 D1		20-09-2001
			DE	69614465 T2		04-04-2002
			EP	0758547 A1		19-02-1997
			JP	3072503 B2		31-07-2000
			JP	9118832 A		06-05-1997
			US	5891200 A		06-04-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)